

BEST AVAILABLE COPY

10 / 526334

PCT/JP03/11028

25 FEB 2005

29.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

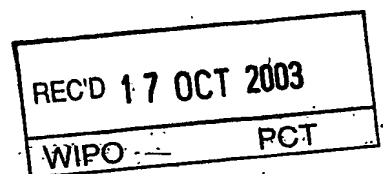
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-252920
[ST. 10/C]: [JP2002-252920]

出 願 人
Applicant(s): 服部 正
内海 裕一
東洋合成工業株式会社

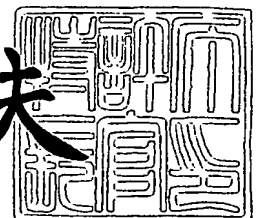


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3080550

【書類名】 特許願
【整理番号】 T012002011
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市辻井 8 - 1 5 - 6 - 2 0 2

【氏名】 服部 正

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市田寺 6 - 1 0 - 2 0 - 4 0 3

【氏名】 内海 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社
感光材研究所内

【氏名】 坂井 信支

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社
感光材研究所内

【氏名】 多田 健太郎

【特許出願人】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市辻井 8 丁目 1 5 番 6 号 2 0 2 号

【氏名又は名称】 服部 正

【特許出願人】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市田寺 6 丁目 1 0 番 2 0 号 4 0 3 号

【氏名又は名称】 内海 裕一

【特許出願人】

【識別番号】 000222691

【氏名又は名称】 東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【プルーフの要否】 要

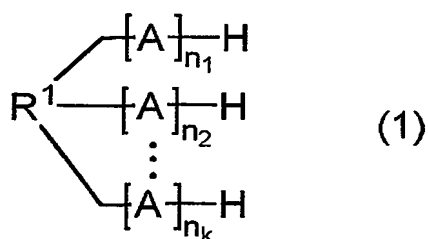
【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン成形用型の製造方法

【特許請求の範囲】

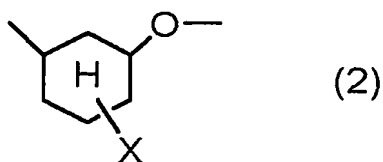
【請求項 1】 一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂と感放射線性カチオン重合開始剤と前記エポキシ樹脂を溶解させる溶媒とを含む感放射線ネガ型レジスト組成物を基材に塗布する第 1 の工程と、この感放射線ネガ型レジスト組成物を塗布した基材を乾燥することによりレジスト膜を得る第 2 の工程と、得られたレジスト膜を活性エネルギー線により所望のパターンに合わせて選択的に露光する第 3 の工程と、露光後のレジスト膜を熱処理することによりコントラストを向上させる第 4 の工程と、熱処理後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去してパターン層を得る第 5 の工程と、このパターン層の少なくとも凹部に他の材料を設けて第 2 のパターン層を形成し、この第 2 のパターン層を分離してパターン成形用型とする第 6 の工程とを有することを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【化 1】



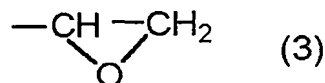
(式中、 R^1 は k 個 (k は 1 ~ 100 の整数を示す。) の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 ... n_k は 0 又は 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 であり、 A は互いに同一又は異種の下記式 (2) で表されるオキシシクロヘキサン骨格である。)

【化 2】



(式中、Xは下記式(3)～(5)の何れかを表すが、一分子中に式(3)を少なくとも2個含む。)

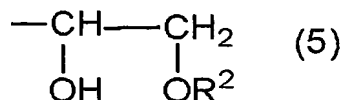
【化3】



【化4】



【化5】



(式中R²は、水素原子、アルキル基、またはアシル基である。)

【請求項2】 請求項1において、前記第2のパターン層を金属のメッキにより形成することを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【請求項3】 請求項1において、前記第2のパターン層を、光または熱硬化性樹脂をキャストし、その後光または熱により樹脂を硬化することにより形成することを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3の何れかにおいて、前記感光放射線ネガ型レジスト組成物を乾燥後に得られるレジスト膜の軟化点が30～120℃の範囲であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4の何れかにおいて、前記エポキシ樹脂の軟化点が30℃以上であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

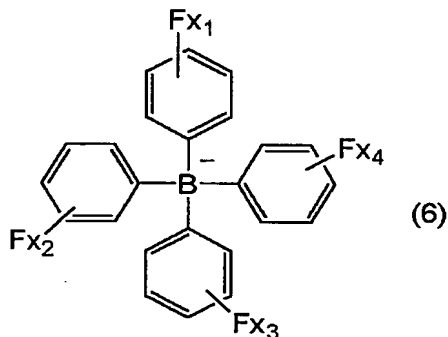
【請求項6】 請求項1～5の何れかにおいて、前記感光放射線性カチオン重合開始剤が、1種類または2種類以上のスルホニウム塩であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6の何れかにおいて、前記感光放射線性カチオン重合開始剤の陰イオンの少なくとも1種類が、ヘキサフルオロアンチモネートであ

ることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れかにおいて、前記感放射線性カチオン重合開始剤の陰イオンの少なくとも 1 種類が、下記式 (6) で表されるボレート類であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【化 6】



(式中 $x_1 \sim x_4$ は 0～5 の整数を表し、 $x_1 + x_2 + x_3 + x_4$ の合計が 1 以上である。)

【請求項 9】 請求項 1～8 の何れかにおいて、前記活性エネルギー線が波長 0.1～5 nm の X 線であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～9 の何れかにおいて、前記レジスト膜の膜厚が 50 μm 以上であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パターン成形用型の製造方法に関し、例えば LIGA プロセスにおけるフォトリソグラフィ工程に利用することができ、特に、高アスペクトパターン（アスペクト比の高いパターンをいう）の成形用型を精度良く、容易に製造できる技術として好適に利用できるパターン成形用型の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微細な部品の製造技術として、LIGA プロセスを利用しようという試みが行われている。LIGA プロセスとは、リソグラフィ工程で所望部品と同様なレジ

ストパターンを形成し、電鍍工程で金属パターンを作成して、さらに金属パターンを用い樹脂モールド工程を経ることにより微細部品の大量生産を可能にする技術である。LIGAプロセスについては、「LIGAプロセス」（日刊工業新聞社）の第1章、プロセスの要素技術については、同書籍の第2章に詳しく説明されている。このLIGAプロセスのリソグラフィ工程では、一般的に $50\mu\text{m}$ 、さらには $100\mu\text{m}$ を超えるような非常に厚いレジスト膜を加工し且つ高アスペクト加工を行うという制限から、リソグラフィ工程の活性エネルギー線には一般的に放射光等から得られるX線が用いられている。

【0003】

この放射光から得られるX線はレジスト材への透過性が高く、また、直線性が高いため、高アスペクトパターンが得られ易いため使用されている。レジスト材にはPMMA（ポリメタクリル酸メチル）が使用されることが一般的である。一方、印刷回路板についての特公平7-78628号公報には、レジスト材料であるSU-8（商品名）というネガ型レジストをLIGAプロセスに応用する試みも報告されている。SU-8は、エポキシ樹脂と感放射線性カチオン重合開始剤からなる光カチオン重合系硬化組成物であるが、アクリレート等を用いる光ラジカル重合系硬化組成物に対し、反応時に起こる硬化収縮が少ないことが知られており、LIGAプロセスのように非常に厚い膜を加工するには好適である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、PMMAの塗布法は、例えば、J. Mohr, W. Ehrfeld and D. Munchmeyer : J. Vac. Sci. Technol., B6, 2264 (1988)に記載されているように、基板上でメタクリル酸メチルモノマーを重合反応によりポリマー化するため膜厚精度が悪く非常に煩雑な工程がともなう。また、膜厚の厚いPMMAを加工するためには、X線が非常に強い強度で得られる放射光が用いられているが、加工時間が非常に長く実用的でない。さらにPMMAは汎用性の高い光源である高圧水銀灯には感受性がないという問題がある。放射光は、パターン精度が非常に高いという優位点があるものの大掛かりな設備が必要となるため、光源としては不利である。

【0005】

また、S U-8（商品名）は、高圧水銀灯に非常に良い感度とパターンニング性を示すが、材料に使用されているノボラック型エポキシ樹脂の骨格内に芳香環を有するため、波長300nm以下のD e e p U V領域に強い吸収を持ち、露光が制限を受けるという問題がある。近年の半導体微細加工から、U V領域におけるパターン精度の向上には露光波長の短波長化が有効であることが実証されているため、D e e p U V領域が使用できないことはデメリットとなる。さらに、樹脂の吸収（透明性）にマッチングするカチオン開始剤を選択する必要があるが、上市されているカチオン開始剤の多くはノボラック型エポキシ樹脂の吸収域と一致するため、マッチングする開始剤は少なく選択の幅が狭いという問題もある。

【0006】

一方、芳香環を持たない脂肪族系のエポキシ樹脂として、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、CYCLOMER A200、CYCLOMER M100〔A200、M100ともにダイセル化学工業（株）製；脂環式エポキシ基を有する（メタ）アクリレート〕、セロキサイド2000（ダイセル化学工業（株）製 1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン）がモノマーとして上市されており、これらのモノマーをラジカル重合等の方法により、エポキシ樹脂を合成できる。

【0007】

しかしながら、グリシジル（メタ）アクリレート、CYCLOMER A200、CYCLOMER M100のような（メタ）アクリレート類の場合、主鎖骨格の（メタ）アクリル酸エステル骨格が、電子線、D e e p U V、X線等の高エネルギー活性線に比較的高い感受性を有することが知られており、この場合、所望のエポキシ基による重合反応以外の副反応が物性に最も影響の大きい主鎖部に起こるため、パターンニング性、露光感度、硬化物特性等がばらつくまたは悪影響を与えるため好ましくない。また、（メタ）アクリル骨格を持たないセロキサイド2000は、その毒性が懸念されており、使用には厳密な管理が必要となるという問題がある。

【0008】

本発明はこのような事情に鑑み、スピコート等の簡便かつ膜厚精度及び膜厚制御性の高い方法でレジスト組成物が塗布可能で、所望のパターン精度および露光光源の選択幅が大きく、露光時間が短くて生産性が高く、パターン精度の高い高アスペクトパターンから、金属及び樹脂等からなるパターン成形用型を製造するパターン成形用型の製造方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

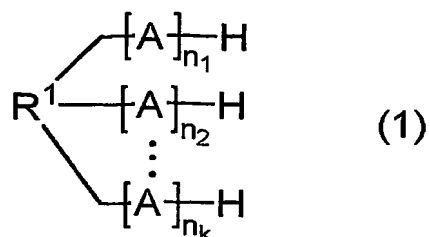
本発明者は前記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、(メタ)アクリル骨格を持たない特定の脂肪族エポキシ樹脂が、特に、所定の開始剤との組み合わせでパターン形成に使用すると、スピコート等の簡便かつ膜厚精度及び膜厚制御性の高い方法でレジスト組成物が塗布可能で、所望のパターン精度および露光光源の選択幅が大きく、露光時間が短くて生産性が高く、パターン精度の高い高アスペクトパターンから、金属及び樹脂等のパターン成形用型を製造することができることを知見し、本発明を完成させた。

【0010】

かかる本発明の第1の態様は、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂と感放射線性カチオン重合開始剤と前記エポキシ樹脂を溶解させる溶媒とを含む感放射線ネガ型レジスト組成物を基材に塗布する第1の工程と、この感放射線ネガ型レジスト組成物を塗布した基材を乾燥することによりレジスト膜を得る第2の工程と、得られたレジスト膜を活性エネルギー線により所望のパターンに合わせて選択的に露光する第3の工程と、露光後のレジスト膜を熱処理することによりコントラストを向上させる第4の工程と、熱処理後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去してパターン層を得る第5の工程と、このパターン層の少なくとも凹部に他の材料を設けて第2のパターン層を形成し、この第2のパターン層を分離してパターン成形用型とする第6の工程とを有することを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0011】

【化7】

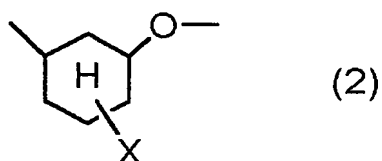


【0012】

(式中、 R^1 は k 個 (k は 1 ~ 100 の整数を示す。) の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 、 \dots 、 n_k は 0 又は 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 であり、 A は互いに同一又は異種の下記式 (2) で表されるオキシシクロヘキサン骨格である。)

【0013】

【化8】

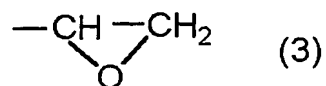


【0014】

(式中、 X は下記式 (3) ~ (5) の何れかを表すが、一分子中に式 (3) を少なくとも 2 個含む。)

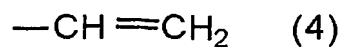
【0015】

【化9】



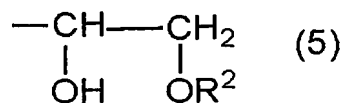
【0016】

【化10】



【0017】

【化11】



【0018】

(式中R²は、水素原子、アルキル基、またはアシル基である。)

【0019】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記第2のパターン層を金属のメッキにより形成することを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0020】

本発明の第3の態様は、第1の態様において、前記第2のパターン層を、光または熱硬化性樹脂をキャストし、その後光または熱により樹脂を硬化することにより形成することを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0021】

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記感放射線ネガ型レジスト組成物を乾燥後に得られるレジスト膜の軟化点が30～120℃の範囲であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0022】

本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様において、前記エポキシ樹脂の軟化点が30℃以上であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0023】

本発明の第6の態様は、第1～5の何れかの態様において、前記感放射線性カチオン重合開始剤が、1種類または2種類以上のスルホニウム塩であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0024】

本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記感放射線性カチオン重合開始剤の陰イオンの少なくとも1種類が、ヘキサフルオロアンチモネ

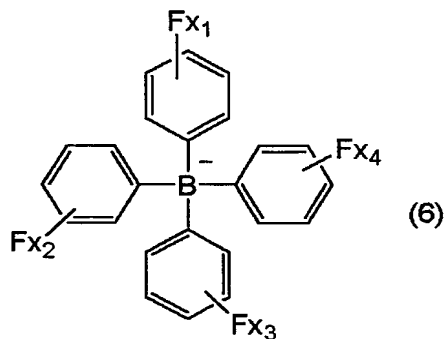
ートであることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0025】

本発明の第8の態様は、第1～7の何れかの態様において、前記感放射線性カチオン重合開始剤の陰イオンの少なくとも1種類が、下記式(6)で表されるボレート類であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0026】

【化12】



【0027】

(式中 $x_1 \sim x_4$ は0～5の整数を表し、 $x_1 + x_2 + x_3 + x_4$ の合計が1以上である。)

【0028】

本発明の第9の態様は、第1～8の何れかの態様において、前記活性エネルギー線が波長0.1～5 nmのX線であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0029】

本発明の第10の態様は、第1～9の何れかの態様において、前記レジスト膜の膜厚が50 μm 以上であることを特徴とするパターン成形用型の製造方法にある。

【0030】

かかる本発明では、生産性が高く簡便で種々の光源を用いて形成することができる高アスペクトパターンからパターン成形用型を製造することができる。本発明の製造方法により得られるパターン成形用型は、レジストパターンと同様のパ

ターンを有する他の部品を成形するための「型」として使用することができる。
また、本発明の製造方法により得られるパターン成形用型そのものを、マイクロマシン、マイクロチップ等の部品としても使用することもできる。

【0031】

本発明は、従来から存在する多数の硬化性樹脂組成物から、特に、一般式（1）で表されるエポキシ樹脂を選択することにより、生産性が高く簡便で種々の光源を用いて形成することができる高アスペクト比のレジストパターンが得られこれを用いて好適にパターン成形用型を製造できるという効果を奏する。なお、かかるエポキシ樹脂は、特開昭60-166675号公報で公開されており、また、このエポキシ樹脂と光開始剤を主成分とする硬化性樹脂組成物については、特開昭61-283614号公報に公開されているが、元々単なる紫外線硬化型樹脂組成物として開発されたものであり、パターン形成については何ら言及されておらず、勿論、本発明のように金属等からなるパターン成形用型の製造方法、特にLIGAプロセスのような厚膜のパターンを形成するパターン成形用型の製造方法を示唆する記載はないので、生産性が高く簡便で種々の光源を用いて形成することができる高アスペクト比のレジストパターンから、好適にパターン成形用型を製造できるという効果を奏することは容易に予想されるものではない。

【0032】

本発明のパターン成形用型の製造方法は、一般式（1）で表されるエポキシ樹脂と感放射線性カチオン重合開始剤と前記エポキシ樹脂を溶解させる溶媒とを含む感放射線ネガ型レジスト組成物を基材に塗布する第1の工程と、この感放射線ネガ型レジスト組成物を塗布した基材を乾燥することによりレジスト膜を得る第2の工程と、得られたレジスト膜を活性エネルギー線により所望のパターンに合わせて選択的に露光する第3の工程と、露光後のレジスト膜を熱処理することによりコントラストを向上させる第4の工程と、熱処理後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去してパターン層を得る第5の工程と、このパターン層の少なくとも凹部に他の材料を設けて第2のパターン層を形成し、この第2のパターン層を分離してパターン成形用型とする第6の工程とを有する。

【0033】

第1の工程で基材に塗布する感放射線ネガ型レジスト組成物は、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂と、感放射線性カチオン重合開始剤と、前記エポキシ樹脂を溶解させる溶媒とを含む。このような感放射線ネガ型レジストとすると、スピコート等の簡便かつ膜厚精度及び膜厚制御性の高い方法で塗布することが可能となる。なお、感放射線ネガ型レジスト組成物の乾燥後に得られるレジスト膜の軟化点は特に制限されないが、好ましくは30～120℃の範囲、さらに好ましくは35～100℃であり、より好ましくは40～80℃の範囲にあるものを用いる。ここでいう軟化点は、所定の乾燥後に得られるレジスト膜について規定しており、所定の乾燥後に得られるレジスト膜とは、感放射線ネガ型レジスト組成物を基材に塗布して乾燥し、レジスト塗膜に残存する溶媒量が10重量%以下となるようにして得られたレジスト膜を指す。この乾燥後に得られるレジスト膜は、加熱すると粘性の高い固体状態から粘性率の低い流動状態に連続的に変化していくが、この軟化過程で特定の粘性率を示す時の温度が乾燥後に得られるレジスト膜の軟化点であり、具体的にはJIS K 7234の方法を用いて得られた測定値を指す。

【0034】

このように測定される感放射線ネガ型レジスト組成物の乾燥後に得られるレジスト膜の軟化点は、主としてエポキシ樹脂及び感放射線性カチオン重合開始剤の種類及び含有量、さらには乾燥時に残存する溶媒やその他添加剤の種類及び添加量等に依存するものであり、逆にこれらを変更することにより軟化点を調整することができる。なお、レジスト塗膜に残存する溶媒量が10重量%以下となるように乾燥した後に得られるレジスト膜の軟化点が30～120℃の範囲とすることが好ましいとしたが、感放射線ネガ型レジスト組成物の使用した場合の乾燥状態を規定するものではない。従って、上述した範囲の軟化点を有する組成物を用いる場合でも、第2の工程において、例えば乾燥工程後に残存する溶媒量が10重量%を超えるようにして用いてもよい。

【0035】

なお、このようなネガ型レジスト組成物は50 μ mを超えるような厚膜加工に用いることが出来るが、厚膜加工の際において、公知の薄膜形成に用いるレジス

トとの差異として、乾燥工程による揮発分の留去にともなう体積減少が引き起こす応力の除去が必要となる点が挙げられる。厚膜にした場合、応力の影響は特に顕著となり、レジスト膜のしわ、ひび、泡の発生等の不具合が生じ易くなるためである。上述のように上記温度範囲に乾燥後に得られるレジスト膜の軟化点を有するネガ型レジスト組成物とすると、乾燥工程中にレジスト膜が軟化することで応力が緩和され、レジスト膜のしわ等の発生を防ぐことができ、さらに室温下でタックが生じない。

【0036】

上記一般式(1)で示される官能基を有するポリエーテル型のエポキシ樹脂は、例えば、活性水素を有する化合物と4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを触媒存在下に反応させることにより得られるポリエーテル化合物のビニル基を、過酢酸等の過酸類やヒドロパーオキシド類などの酸化剤で部分的に又は完全にエポキシ化することによって得られる。この際、少量のアシル基等が導入されても構わない。活性水素を有する化合物としては、アルコール類、例えば直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族アルコール、好ましくはトリメチロールプロパン等の多価アルコールや、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類などが挙げられる。また、市場より容易に入手することもでき、例えば、ダイセル化学工業(株)製、EHPE-3150(エポキシ当量170~190、軟化点70~90℃)等が挙げられる。

【0037】

なお、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂の軟化点は特に限定されないが、低すぎると乾燥後のレジスト膜にタックが生じ易くなるため30℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは40~140℃である。

【0038】

また、感放射線ネガ型レジスト組成物に含まれる感放射線性カチオン重合開始剤としては、公知の活性エネルギー線を照射して酸を発生するものであれば特に制限なく利用できるが、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩あるいはピリジニウム塩等を挙げるができる。

【0039】

スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）－フェニル）スルフィドービス（ヘキサフルオロホスフェート）、ビス（４－（ジフェニルスルホニオ）－フェニル）スルフィドービス（ヘキサフルオロアンチモネート）、４－ジ（p－トルイル）スルホニオ－４’－tert－ブチルフェニルカルボニル－ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、７－ジ（p－トルイル）スルホニオ－２－イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロホスフェート、７－ジ（p－トルイル）スルホニオ－２－イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート等や、特開平 7-61964 号公報、特開平 8-165290 号公報、米国特許第 4231951 号、米国特許第 4256828 号等に記載の芳香族スルホニウム塩等を挙げることができる。

【0040】

ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ほう酸ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム等や、特開平 6-184170 号公報、米国特許第 4256828 号等に記載の芳香族ヨードニウム塩等を挙げることができる。

【0041】

また、ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフルオロホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等や、特開平 6-157624 号公報等に記載の芳香族ホスホニウム塩等を挙げることができる。

【0042】

ピリジニウム塩としては、例えば、特許第 2519480 号公報、特開平 5-222112 号公報等に記載のピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0043】

なお、上記ネガ型レジスト組成物は 50 μ m を超えるような厚膜加工に用いることが出来るが、このような厚膜加工の際において、公知の薄膜形成に用いるエ

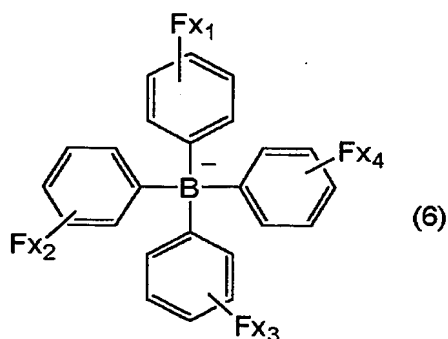
ポキシ含有レジストとの差異として、レジスト液塗布後の乾燥工程における乾燥時間が長くなることと現像工程の現像時間が長くなることが挙げられる。したがって、上記ネガ型レジスト組成物は厚膜とするには、高い熱安定性と露光部と未露光部の高いコントラストが必要となるため、上述した感放射線性カチオン重合開始剤の中では、スルホニウム塩類を使用した場合にネガ型レジスト組成物の熱安定性が高くなるので、感放射線性カチオン重合開始剤が1種または2種以上のスルホニウム塩であることが好ましい。

【0044】

また、感放射線性カチオン重合開始剤の陰イオンの少なくとも1種類は、ヘキサフルオロアンチモネート、または下記式(6)で表されるボレート類であると、ネガ型レジスト組成物のコントラストが高くなり好ましい。前記ボレート類のより好ましい例としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

【0045】

【化13】



【0046】

(式中 $x_1 \sim x_4$ は 0～5 の整数を表し、 $x_1 + x_2 + x_3 + x_4$ の合計が 1 以上である。)

【0047】

スルホニウム塩およびヨードニウム塩は、市場より容易に入手することもできる。市場より容易に入手することができる感放射線性カチオン重合開始剤としては、例えば、ユニオンカーバイド社製の UVI-6990 および UVI-697

4、旭電化工業（株）製のアデカオプトマーSP-170およびアデカオプトマーSP-172等のスルホニウム塩や、ローディア社製のPI 2074等のヨードニウム塩を挙げることができる。

【0048】

これら感放射線性カチオン重合開始剤の添加量は、特に制限されないが、前記エポキシ樹脂に対し0.1～15重量部が好ましく、より好ましくは1～12重量部である。

【0049】

感放射線ネガ型レジスト組成物に含まれるエポキシ樹脂を溶解させる溶媒は、エポキシ樹脂を溶解する溶媒であれば特に制限がないが、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のピルビン酸アルキルエステル類、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、プロピレンカーボナート、ダイアセトンアルコール等を挙げることができる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いることができる。なお、上記溶媒の中では、 γ -ブチロラクトンが特に好ましい。

【0050】

上記各成分を含む感放射線ネガ型レジスト組成物は、前記エポキシ樹脂を溶解させる溶媒に、固形分を固形分濃度として10～90重量%含むことが好ましく

、より好ましくは40～85重量%であり、更に好ましくは60～80重量%である。固形分濃度が低すぎると十分な膜厚で塗布することが困難となり、また、固形分濃度が高すぎると粘度が高くなり、塗布が困難になるためである。

【0051】

なお、上記感放射線ネガ型レジスト組成物には、必要に応じて界面活性剤、酸拡散抑制剤、顔料、染料、増感剤、可塑剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0052】

ネガ型レジスト組成物を塗布する支持基材とその表面は特に制限されない。基材としては、例えば、シリコン、ガラス、金属、セラミック、有機高分子等を挙げることができる。これら基板は、接着性向上等を目的として基板の前処理を行うこともでき、例えば、シラン処理を行うことで接着性向上が期待できる。また、金属製のパターン成形用型を得る場合には、基材表面を導電性とするメッキ工程を容易に行うことができる。

【0053】

感放射線ネガ型レジスト組成物を基材に塗布する工程は特に制限されないが、スクリーン印刷、カーテンコート、ブレードコート、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、スリットコート等の塗布法を適用することができる。

【0054】

第1の工程で感放射線ネガ型レジスト組成物を塗布した基材を、第2の工程により乾燥しレジスト膜を得る。この乾燥工程は特に制限がないが、ネガ型レジスト組成物に含まれる溶剤が揮発し、且つタックの無いレジスト膜を形成できる温度及び時間で乾燥工程を行うことが好ましい。また、エポキシ樹脂、感放射線性カチオン重合開始剤及びその他必要に応じて添加した添加剤が、熱反応を起こしてパターン形成に不具合を与えることのない温度及び時間にするのが好ましい。したがって乾燥の条件は、例えば、40～120℃、5分～24時間であることが好ましい。なお、レジスト膜の膜厚は特に制限はなく、例えば、50μm以上の厚膜としても以降の工程で精度良く加工することができるが、50μm～2mmとすることが特に好ましい。

【0055】

前記第2の工程で得られたレジスト膜を、第3の工程で活性エネルギー線により所望のパターンに合わせて選択的に露光する。露光に使用される活性エネルギー線は特に限定されない。この活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、エキシマレーザー、電子線、X線を挙げることができるが、波長0.1～5nmのX線を使用するとパターン精度が良くなるため特に好ましい。なお、本発明の製造方法においては、上記のような感放射線ネガ型レジスト組成物としているため、例えば、レジスト膜を50 μ m以上の厚膜としてもこの露光工程における露光時間は短く、また、活性エネルギー線を所望のパターン精度に応じて選択することが可能で、例えば汎用性の高い紫外線（光源：高圧水銀灯等）も使用できるため、生産性に優れている。

【0056】

第3の工程で露光したレジスト膜を、第4の工程により熱によりコントラストを向上させる。この工程を省くとエポキシ樹脂の反応が充分でなく、精度の良いパターンは得られない。第4の工程においては、未露光部のレジストが熱反応を起こして現像液に不溶化しない範囲の温度及び時間で熱処理を行う必要がある。好ましい温度は、70～110℃、より好ましくは、80～100℃であり、また、好ましい時間は、5分～10時間である。温度が上記範囲より低すぎるまたは時間が短すぎるとコントラストが不充分となり、また、温度が高すぎるまたは時間が長すぎると未露光部が現像液に不溶化する等の不具合が生じるためである。

【0057】

第4の工程で熱処理したレジスト膜を、第5の工程により現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去しパターン層を得る。なお本発明においては、レジスト膜が厚膜且つ高強度で、解像度も優れているため、高アスペクトパターンであるパターン層を形成することができ、例えば、アスペクト比が10以上のパターンとすることもできる。

【0058】

現像液は、未露光部のネガ型レジストを溶解除去する溶媒であれば特に制限が

ないが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のピルビン酸アルキルエステル類、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、プロピレンカーボナート、ダイアセトンアルコールが挙げられるが、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が特に好ましい。

【0059】

現像の方法は、スプレー式、パドル式、浸漬式等、いずれも可能であるが、浸漬式がパターンの剥がれ等のパターン破壊が少なく好ましい。また、必要に応じて、超音波等を照射することもできる。

【0060】

なお、第5の工程において現像後に必要に応じてリンス工程を行うことが好ましいが、このリンス工程及びリンス液及びリンス方法に特に制限はなく、公知の液及び方法で行うことができる。

【0061】

さらに現像又はリンス工程後に、レジストパターンを公知の条件で加熱することによりパターンを安定化させることもできる。

【0062】

第5の工程で得られたパターン層の少なくとも凹部に他の材料を設けて第2の

パターン層を形成し、この第2のパターン層を分離してパターン成形用型とする第6の工程によりパターン成形用型を得る。すなわち、例えば図1、図2に示すように、基板1の上に形成されたパターン層2（図1（a）、図2（a））の少なくとも凹部に、他の材料で第2のパターン層3を設けることにより、パターン層2と第2のパターン層3との複合構造を得ることができる（図1（b）、図2（b））。なお、第2のパターン層3は、パターン層2の凹部のみに設けてもよいし、パターン層2を覆うように表面全体に設けてもよい。このパターン層2と第2のパターン層3との複合構造から、第2のパターン層3を分離すると、パターン層2のレジストパターンが転写されたパターン成形用型4となる（図1（c）、図2（c））。このパターン成形用型4は、他の部品を成形するための「型」としても使用することができるが、このまま部品として使用することもできる。

【0063】

上述したように、本発明においては高アスペクトパターンであるレジストパターン層を形成することができるため、この高アスペクトパターンを転写したパターン成形用型を製造することができ、例えば、アスペクト比が10以上とすることもできる。

【0064】

第2のパターン層3を形成する材料は特に制限されないが、材料を金属とする場合は、例えばメッキ工程により設けると、金属製のパターン成形用型を得ることができる。

【0065】

メッキ工程の方法は特に限定されないが、電解メッキ法が好ましい。銅、ニッケル、銀、金、半田、銅／ニッケルの多層、あるいはこれらの複合系などの金属メッキを行う方法としては、従来からの公知の方法を使用でき、例えば、「表面処理技術総覧」（株）技術資料センター、1987／12／21初版、P. 281～422に記載されている。

【0066】

メッキ工程により設けた第2のパターン層3を、パターン層2と第2のパター

ン層 3 との複合構造から分離する工程も特に限定されないが、公知のウェット法やドライ法を用いることができる。例えば、ウェット法では、N-メチルピロリドン等の有機溶剤、エタノールアミン等の有機アルカリ溶液等の薬剤に浸漬する等の方法、ドライ法では、反応性イオンエッチング等のドライエッチング法やアッシング処理が挙げられる。

【0067】

また、第 2 のパターン層 3 を形成する材料は樹脂とすることもでき、この場合は例えば、第 2 のパターン層 3 を光または熱硬化性樹脂のキャストニングにより設け、光または熱により樹脂を硬化すると、樹脂製のパターン成形用型を得ることができる。

【0068】

光または熱硬化性樹脂からなる第 2 のパターン層 3 を、パターン層 2 と第 2 のパターン層 3 との複合構造から分離する工程も特に限定されないが、例えば、物理的に引き剥がすこともでき、また、第 2 のパターン層 3 が先に述べたウェット法またはドライ法に十分な耐性を有する場合はこれらの方法も利用できる。なお、光または熱硬化性樹脂は特に限定されないが、例えば光または熱硬化性 P D M S（ポリジメチルシロキサン）を使用すると、光または熱により容易に硬化させることによりパターンが転写でき、また、レジストパターンから分離する際には容易に物理的に引き剥がすことができるので特に好ましい。

【0069】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0070】

1. パターン形成用感放射線ネガ型レジスト組成物の調製

【0071】

（実施例 1～4）

表 1 に示す割合でレジスト材料を混合して 3 本ロールミルにて均一組成物とし、パターン形成用感放射線ネガ型レジスト組成物を調製した。なお、エポキシ樹

脂及びカチオン重合開始剤の構造式及び商品名を、下記【化14】及び【化15】に示す。

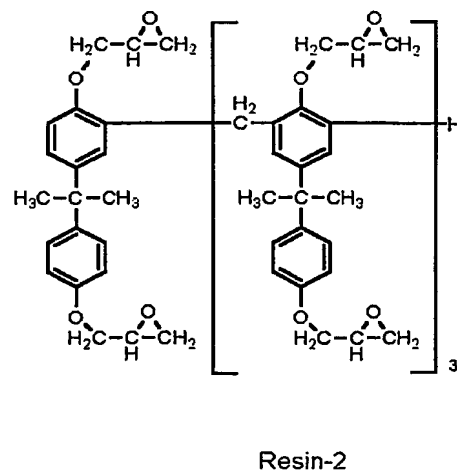
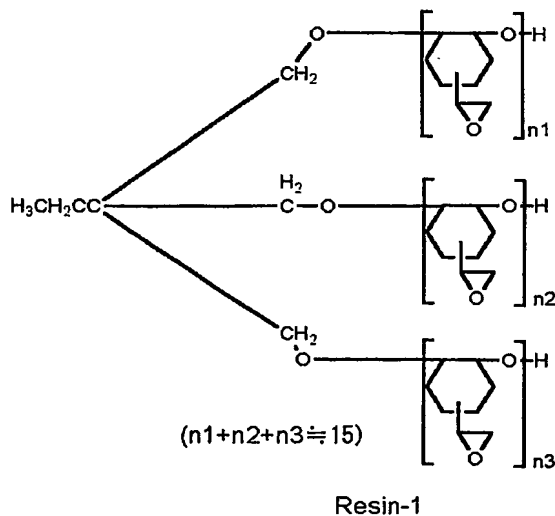
【0072】

【表1】

	エポキシ樹脂	カチオン重合開始剤	溶剤 (γ-ブチロ ラクトン)
実施例 1	Resin-1 70.0 g	PI-1 8.0 g	22.0 g
実施例 2	Resin-1 70.0 g	PI-2 8.0 g	22.0 g
実施例 3	Resin-1 70.0 g	PI-3+アントラセン 4.0 g+0.5 g	26.0 g
実施例 4	Resin-1 70.0 g	PI-4 4.0 g	26.0 g
比較例 1	Resin-2 70.0 g	PI-1 8.0 g	25.0 g

【0073】

【化14】



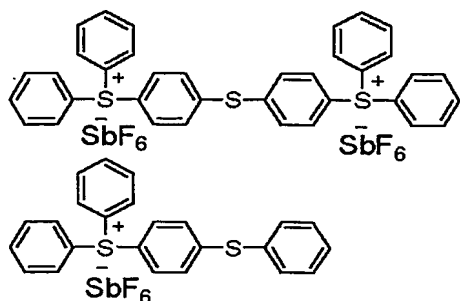
【0074】

Resin-1: EHP E-3150 (商品名: ダイセル化学工業製 エポキシ樹脂)

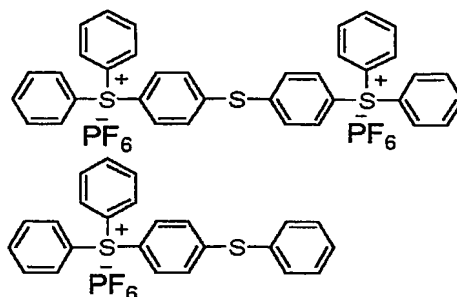
Resin-2: EPON SU-8 (商品名: シェルケミカル製 エポキシ樹脂)

【0075】

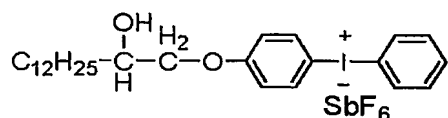
【化15】



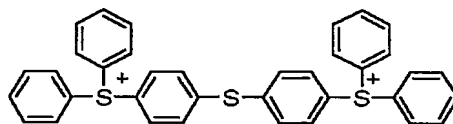
PI-1



PI-2

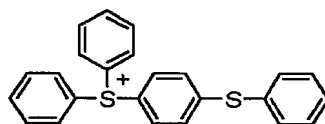


PI-3



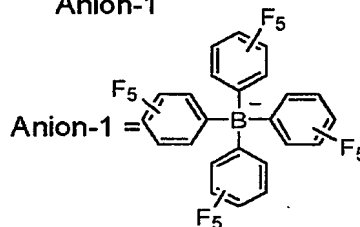
Anion-1

Anion-1



Anion-1

PI-4



【0076】

PI-1: UVI-6974 (商品名: ユニオンカーバイト製 カチオン開始剤 有効成分50wt% 上記化合物を主成分とした混合物)

PI-2: UVI-6990 (商品名: ユニオンカーバイト製 カチオン開始剤 有効成分50wt% 上記化合物を主成分とした混合物)

PI-3: SarCat CD-1012 (商品名: サートマー製 カチオン開始剤)

PI-4: 上記化合物を主成分とした混合物

【0077】

(比較例1)

実施例 1～4 と同様にして表 1 に示す配合のパターン形成用感放射線ネガ型レジスト組成物を調製した。

【0078】

2. パターニング評価

【0079】

(1) レジスト膜の作成

(実施例 1 a～4 a)

スパッタ法により銅の表面処理を行なったシリコン基板上にスピンコーターにより、実施例 1～4 のパターン形成用感放射線ネガ型レジスト組成物を塗布した後、90℃のホットプレート上で30分間乾燥させ、100 μ m厚のレジスト膜を得た。

【0080】

(比較例 1 a)

実施例 1～4 のパターン形成用感放射線ネガ型レジスト組成物の代わりに比較例 1 のパターン形成用感放射線ネガ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 a～4 a と同様にして、100 μ mのレジスト膜を得た。

【0081】

(比較例 2 a)

PMMAシロップ (Rohm製PMMA (ポリメタクリル酸メチル)、熱重合開始剤、架橋剤のMMA (メタクリル酸メチル) 溶液) をシリコン基板上にキャストした。その際、スライドガラスをギャップとし、ガラス板で押さえ、110℃で1時間重合硬化させた。その後、15℃/時間の速度で冷却し、100 μ mのPMMAレジスト膜を得た。

【0082】

(試験例 1)

実施例 1 a～4 a, 比較例 1 a 及び 2 a で得られたレジスト膜の均一性 (塗布性) を評価するために、基板上の任意の 3 点の膜厚を測定した。測定値の最大値と最小値の差が5 μ m未満の場合を「◎」、5～10 μ mの場合を「○」、10 μ mを超える場合を「×」として、塗布性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0083】

(2) レジストパターンの形成

(実施例 1 b ~ 4 b)

光源に高圧水銀灯を用いた場合と KrF エキシマレーザーを用いた場合は、石英の UV マスクをマスクとして、シンクロトロン光による X 線 (波長: 0.2 ~ 1 nm) を用いた場合は、ダイヤモンドメンブレン上に金の吸収体パターンが形成されたものを X 線マスクとして実施例 1 a ~ 4 a のレジスト膜を照射し、その後 90℃ のホットプレート上で 10 分間熱処理を行った後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中に 30 分間浸漬させ現像を行い、レジストパターンを得た。なお、露光量は表 2 に示す。

【0084】

(比較例 1 b)

実施例 1 a ~ 4 a のレジスト膜の代わりに比較例 1 a のレジスト膜を用いて、実施例 1 b ~ 4 b と同様にして、レジストパターンを得た。

【0085】

(比較例 2 b)

実施例 1 b ~ 4 b と同様にマスクを用いて比較例 2 a の PMMA レジスト膜を照射した後、エタノール、オキサジン、アミノエタノール、水の混合物中に 12 時間超音波をかけた状態で浸漬させ現像を行い、レジストパターンを得た。

【0086】

(試験例 2)

実施例 1 b ~ 4 b, 比較例 1 b 及び 2 b で得られたレジストパターンを光学顕微鏡にて観察し、膨潤によるパターン蛇行等がない場合を「◎」、膨潤によりパターン頂上部にしわが見られるがパターン蛇行は見られない場合を「○」、パターン蛇行が有る場合を「×」として感度を評価した。

【0087】

また、前記レジストパターンがマスク線幅 10 μ m のパターンを解像した場合 (アスペクト比 10) を「◎」、マスク線幅 20 μ m のパターンを解像した場合 (アスペクト比 5) を「○」、解像しない場合を「×」として解像度を評価した。

。結果を表 2 に示す。

【0088】

【表 2】

	光源	露光量 J/cm ²	塗布性	感度	解像度
実施例 1 a 及 び 1 b	高圧水銀灯	1	◎	◎	◎
	K r F	1 0	◎	◎	◎
	シクロトロン光	1 0 0	◎	◎	◎
実施例 2 a 及 び 2 b	高圧水銀灯	1	◎	×	×
		1 0	◎	◎	○
	K r F	1 0 0	◎	○	○
	シクロトロン光	1 0 0 0	◎	○	○
実施例 3 a 及 び 3 b	高圧水銀灯	1	◎	◎	○
	K r F	1 0	◎	◎	○
	シクロトロン光	1 0 0	◎	◎	○
実施例 4 a 及 び 4 b	高圧水銀灯	1	◎	◎	◎
	K r F	1 0	◎	◎	◎
	シクロトロン光	1 0 0	◎	◎	◎
比較例 1 a 及 び 1 b	高圧水銀灯	1	◎	◎	◎
	K r F	1 0	◎	×パターン形成不可	
	シクロトロン光	1 0 0	◎	◎	◎
比較例 2 a 及 び 2 b	高圧水銀灯	1	×	×パターン形成不可	
		1 0 0	×	×パターン形成不可	
	K r F	1 0	×	×パターン形成不可	
	シクロトロン光	1 0 0	×	×パターン形成不可	
		1 0 0 0 0	×	◎	◎

【0089】

実施例 1 a、1 b、4 a 及び 4 b は、高圧水銀灯、K r F エキシマレーザー、

シンクロトロン光による X 線のすべての露光条件で良好な結果を示した。

【0090】

実施例 2 a 及び 2 b は、実施例 1 a 及び 1 b に比べやや硬化感度が劣るものの概ね良好な結果を示した。

【0091】

実施例 3 a、3 b は、未露光部の現像速度が遅くなっておりパターン性等にも多少の悪影響が見られたが概ね良好な結果を示した。

【0092】

比較例 1 a 及び 1 b は、高圧水銀灯、シンクロトロン光による X 線による露光では良好な結果を示したが、KrF エキシマレーザーで露光した場合はパターン形成ができなかった。

【0093】

比較例 2 a 及び 2 b では、均一の膜厚のレジスト膜が得られず、露光条件もシンクロトロン光で 10000 J/cm^2 と実用上困難な露光量まで大きくしないとパターンが形成できないことが確認された。

【0094】

3. 乾燥後に得られたレジスト膜の軟化点測定と外観試験

【0095】

(試験例 3)

実施例 1 a のレジスト膜について、JIS K 7234 の方法にしたがった測定と目視による膜の状態の観察を行なった。その結果、軟化点は 60°C であり、タック、しわのない良好なレジスト膜であった。

【0096】

4. 金属製のパターン成形用型の形成

【0097】

(実施例 1 c)

実施例 1 b のレジストパターンを形成した基板をマイクロファブ Au100 (商品名: 田中貴金属製メッキ液) に浸し、室温下で電流値 $1 \sim 10 \text{ A/cm}^2$ で通電して Au メッキ層 (第 2 のパターン層) を形成した。これを酸化クロム

(VI) 250 g/L、硫酸 15 mL/L の濃度になるように調整した水溶液に浸漬させ、基板上の銅をエッチングすることにより基板から分離し、その後 120℃のN-メチルピロリドン溶液に2時間浸漬することでレジストパターンを取り除き、金属 (Au) 製のパターン成形用型を得た。

【0098】

(比較例 2 c)

実施例 1 b の代わりに比較例 2 b のレジストパターンを形成した基板を用いた以外は、実施例 1 c と同様に行った。

【0099】

(試験例 4)

実施例 1 c 及び比較例 2 c で得られた金属製のパターン成形用型を顕微鏡にて観察し、均一にメッキが行われ、かつメッキ処理前のレジストパターンが転写された逆のパターン形状が精度よく形成されている場合を「○」、均一にメッキが行われない及び／又はレジストパターンが転写された逆のパターン形状が得られていない個所がある場合を「×」として評価した。結果を表 3 に示す。

【0100】

5. 樹脂製のパターン成形用型の形成

【0101】

(実施例 1 d)

実施例 1 b のレジストパターンを形成した基板の上に、主剤：重合剤＝10：1 の割合で混合した未重合の PDMS (Dow Corning, Sylgard 184) を流し込み、100℃で2時間加熱重合させた。基板を室温下まで冷却して、硬化した PDMS を物理的に基板から引き剥がして樹脂 (PDMS) 製のパターン成形用型を得た。

【0102】

(比較例 2 d)

実施例 1 b の代わりに比較例 2 b のレジストパターンを形成した基板を用いた以外は、実施例 1 d と同様に行った。

【0103】

(試験例 5)

実施例 1 d 及び比較例 2 d で得られた樹脂製のパターン成形用型を顕微鏡にて観察し、PDMS パターンにレジストパターンの破損物が無く、かつレジストパターンが転写された逆のパターン形状が精度よく形成されている場合を「○」、破損物が有る場合及び／またはレジストパターンが転写された逆のパターン形状が得られていない個所がある場合を「×」として評価した。結果を表 3 に示す。

【0104】

【表 3】

	光源	露光量 J/cm ²	試験例 4 (金属パターン)	試験例 5 (樹脂パターン)
実施例 1 c 及び 1 d	高圧水銀灯	1	○	○
	K r F	10	○	○
	シンクロトロン光	100	○	○
比較例 2 c 及び 2 d	高圧水銀灯	1	レジストパターン形成不可	
		100	レジストパターン形成不可	
	K r F	10	レジストパターン形成不可	
	シンクロトロン光	100	レジストパターン形成不可	
		10000	○	×

【0105】

表 3 に示すように、実施例 1 c 及び 1 d では良好に金属製のパターン成形用型及び樹脂製のパターン成形用型を形成することができた。なお、その他の実施例でも良好なレジストパターンが得られているため、実施例 1 c 及び 1 d と同様に良好な金属製のパターン成形用型及び樹脂製のパターン成形用型を形成できると推測される。一方、比較例 2 c 及び 2 d では上述したようにほとんどがレジストパターンの形成ができなかったため、金属製のパターン成形用型又は樹脂製のパターン成形用型を設けることができず、また、レジストパターンが形成できたシンクロトロン光で 10000 J/cm² と実用上困難な露光量まで大きくしたものの、レジストパターンの機械的な強度が不足しており樹脂製のパタ

ーン成形用型を良好に設けることはできなかった。

【0106】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、スピコート等の簡便かつ膜厚精度及び膜厚制御性の高い方法でレジスト組成物が塗布可能で、所望のパターン精度および露光光源の選択幅が大きく、露光時間が短く生産性が高く、パターン精度の高い高アスペクトパターンのレジストパターンから、金属及び樹脂等からなるパターン成形用型を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施形態にかかるパターン成形用型の製造方法を示す図である。

【図2】

本発明の一実施形態にかかる他のパターン成形用型の製造方法を示す図である。

。

【符号の説明】

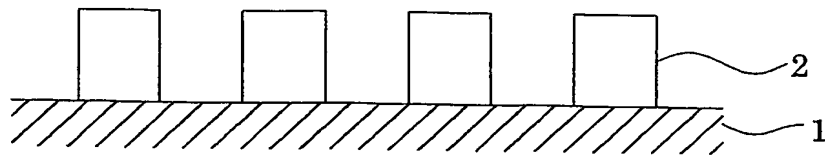
- 1 基板
- 2 パターン層
- 3 第2のパターン層
- 4 パターン成形用型

【書類名】

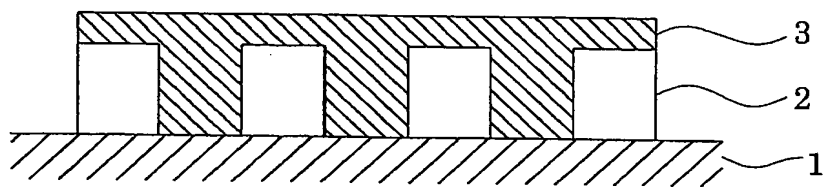
図面

【図 1】

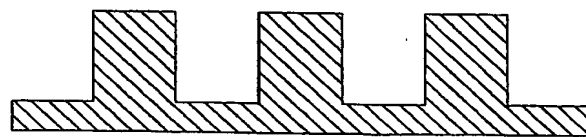
(a)



(b)

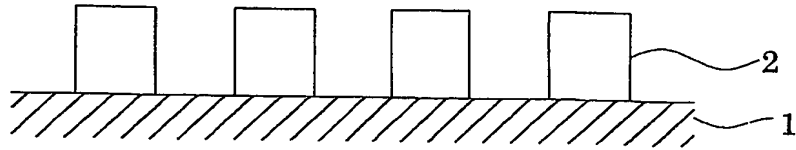


(c)

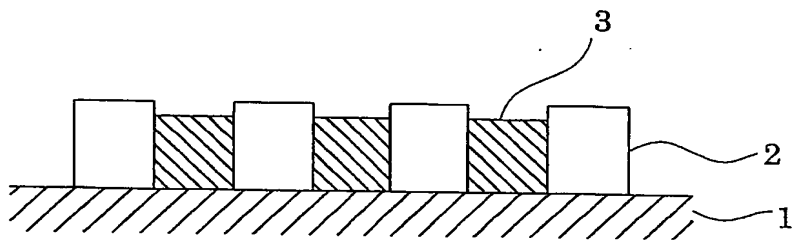


【図 2】

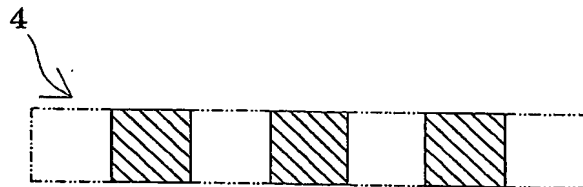
(a)



(b)



(c)



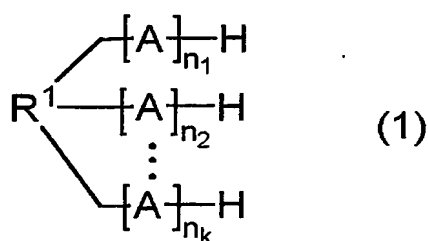
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スピンコート等の簡便かつ膜厚精度及び膜厚制御性の高い方法でレジスト組成物が塗布可能で、所望のパターン精度および露光光源の選択幅が大きく、露光時間が短くて生産性が高く、パターン精度の高い高アスペクトパターンから、金属及び樹脂等からなるパターン成形用型を製造するパターン成形用型の製造方法を提供する。

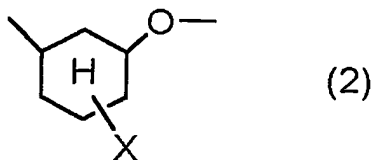
【解決手段】 一般式(1)で表されるエポキシ樹脂と感放射線性カチオン重合開始剤と前記エポキシ樹脂を溶解させる溶媒とを含む感放射線ネガ型レジスト組成物を基材に塗布する第1の工程と、この感放射線ネガ型レジスト組成物を塗布した基材を乾燥することによりレジスト膜を得る第2の工程と、得られたレジスト膜を活性エネルギー線により所望のパターンに合わせて選択的に露光する第3の工程と、露光後のレジスト膜を熱処理することによりコントラストを向上させる第4の工程と、熱処理後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去してパターン層を得る第5の工程と、このパターン層の少なくとも凹部に他の材料を設けて第2のパターン層を形成し、この第2のパターン層を分離してパターン成形用型とする第6の工程とを有する。

【化1】



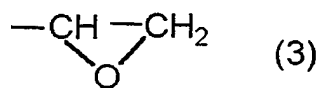
(式中、 R^1 は k 個(k は1～100の整数を示す。)の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 ・・・ n_k は0又は1～100の整数で、その和が1～100であり、 A は互いに同一又は異種の下記式(2)で表されるオキシシクロヘキサン骨格である。)

【化2】

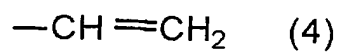


(式中、Xは下記式(3)～(5)の何れかを表すが、一分子中に式(3)を少なくとも2個含む。)

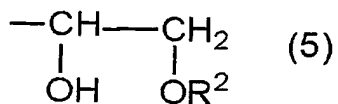
【化3】



【化4】



【化5】



(式中R²は、水素原子、アルキル基、またはアシル基である。)

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 2 9 2 0
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 4 9 6 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 9 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月30日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 5 2 9 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 2 6 9 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地

氏 名

東洋合成工業株式会社

特願 2002-252920

出願人履歴情報

識別番号

[502316050]

1. 変更年月日

2002年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県姫路市辻井8丁目15番6号202号

氏 名

服部 正

特願 2002-252920

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[502316359]

1. 変更年月日

2002年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県姫路市田寺6丁目10番20号403号

氏 名

内海 裕一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.